

TRANSLATION of "CERAMICS 17 (1982) No. 1, pp 25 - 29"

Title of the particle: Catalyst Support

Author: Haruo Doi

(page 25, right column, line 7 to page 26, left column,
line 3)

2. Support

The support which is at present used for an automobile catalyst support includes two types, a particulate γ -alumina support (Fig. 1) and a cordierite monolith honeycomb support with a coat of γ -alumina (Fig. 2).

【物件名】

甲第 3 号証

NOT AVAILABLE COPY

甲第 3 号証

特許/自動車とセラミックス

【添付書類】

触媒担体

5 168

土井 晴夫

1. はじめに

EPA (Environmental Protection Agency), マスキー法案等の言葉は、少しでも自動車排気ガス対策に関わった人々には忘れがたいものとなっている。1970年3月に米国議会に提出されたマスキー法案、すなわち自動車排出ガス規制案(改訂大気浄化法)は、1973年の第1次オイルショックとともに自動車産業に大きな影響を及ぼした。

排気ガス浄化用触媒担体開発の当初、比較のおだやかな条件で使用される化学工業用の触媒と比較し、熱的($\sim 1000^{\circ}\text{C}$)、機械的(振動)に厳しい条件で、しかも長い耐久性(10万マイル)を要求される自動車触媒の開発は、成功が危ぶまれていた。しかし現在では、エンジン、触媒、制御システムなどの開発によって、自動車排気ガス浄化システムは一応完成し、目標通りの排気浄化に成功している。他でも述べられているように、触媒のみでは達成されていなかったかもしれない要求が、制御システム及びエンジンの開発、改良によって満足されるようになった。この総合的な排気浄化システムは、排気浄化のみならず、低燃費化の要求をも満足するものになっている。

このように、排気ガス浄化への要求は、自動車のエンジン、排気ガス浄化の制御システムの技術を大きく進歩させた。この進歩はエレクトロニクスの発達に負うところが大きい。個々

の技術の開発、例えば触媒自身の開発及び触媒担体の開発によるところが大きい。

本稿では、自動車用触媒担体の現状と将来について、材質と形状に焦点を合わせて述べる。更にセラミックスにおける自動車用触媒担体の開発がもたらした意義についても述べる。

2. 担体

現在自動車用触媒担体として利用されている担体には、 γ -アルミナの粒状の担体(図1)と

図1 粒状 γ -アルミナ担体

図2 モノリス・ハニカム担体

Haruo DOI (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc.): Catalyst Carriers

セラミックス 17 (1982) No. 1

25-29

BEST AVAILABLE COPY

2

γ-アルミナをコートしたコーディエライト質の蜂の巣状、モノリス・ハニカム担体 (monolith honeycomb) (図2) の2種類がある。

粒状のγ-アルミナ担体は、径が2~4mm、かさ比重 (充てん密度) が0.36~0.72 g/cm³、粒子1個の圧縮荷重が5~7kg程度である。図3にこれらを用いた自動車のエンジン及び排気系統を示す。触媒コンバーター (触媒装置)



図3 自動車エンジン及び排気系統と触媒装置



図4 粒状触媒コンバーターの切断面と構造の概略

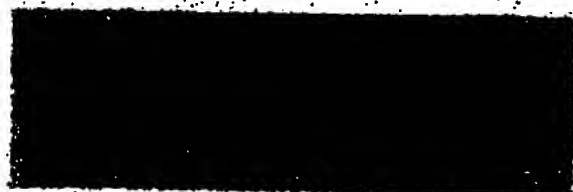


図5 モノリス・ハニカム触媒コンバーターの切断面と構造の概略

は、排気マニホールドの後に位置している。この図では、粒状のγ-アルミナ担体を使用した触媒コンバーターが示されている。このコンバーターの切断面の写真を図4に示す。担体粒子はコンバーター中央部に充てんされる。写真の右側から入った排気ガスは、担体粒子を押さえるように触媒層を上から下へ流れて、左側から流れ出る。これによって、自動車の振動によって加わる触媒粒子の動きを抑えるように工夫されている。また、走行中に摩耗して損失した触媒粒子を補給する工夫もなされている。このようにして、通常1.5~2.8lの触媒粒子が充てんされている。

モノリス・ハニカム担体は図2に見られるように、多数のセルからなる構造である。各セルは端から端まで通じており、セルピッチは1.5mm程度、壁厚は0.3mm程度である。触媒は各セルの壁にコートされたγ-アルミナに担持される。

モノリス・ハニカム触媒コンバーターの切断面の写真を図5に示す。中央部にハニカムの切断面が見えている。ハニカムはワイヤーメッシュにくるまれて、コンバーター中に装着されている。更に排気ガスがハニカムの外を流れないようにするため、ハニカムとコンバーター容器との間にシール材が充てんされている。最近、ハニカムの固定と排気ガスの漏れを防ぐ同様の目的で、雲母系の粘土鉱物の膨張材が利用されている¹⁾。この膨張材は、膨張性の雲母と無機繊維と無機結合材を含んでいる。コンバーターとハニカムの間に充てんされた膨張材は、膨張後に弾力性と耐熱性を有し、ハニカムの支持固定及び排気ガスのシールの働きをする。これは粘土鉱物の新規な使い方として注目される。固定されたモノリス・ハニカム触媒の容積は、0.45~1.7lである。

このように、モノリス・コンバーターの構造は、ペレット (粒状触媒) コンバーターの構造に比べ、簡単なものになっている。

BEST AVAILABLE COPY

3

3. 担体の材質、製法

3.1 アルミナ触媒担体

アルミナ水和物を加熱して脱水すると、種々の中間アルミナを経て、最後に安定な α -アルミナとなる。中間アルミナとしては、 γ 、 δ 、 θ 、 κ 、 β 、 ϵ 、 η 、 ζ 、 ι 、 α -アルミナが知られている。これらのアルミナは特殊な例を除けば、構造が乱れていて、散漫なX線回折しか与えない。

結晶性水和物が潰れて構造の乱れた中間アルミナとなると、アルミナは比表面積が大きくなり ($\sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$)、吸湿性、触媒能を持つようになる。この中間アルミナは、“活性アルミナ”と呼ばれ、石油分解ガスの乾燥のような気体の乾燥、液体の乾燥、触媒及び触媒担体として使用されてきている。

触媒担体として要求される特性は、1) 比表面積が大きいこと、2) 粒子強度が大きいこと、3) 耐摩耗性が優れていることなどである。一般に化学工業で使用される場合には、これらの特性が、 300°C — 500°C 、最高で 600°C 程度の温度に耐える熱安定性が要求される。これらの要求は通常アルミナ担体を用いて困難なく達成されている。

しかしながら、自動車用の触媒担体は、 1000°C — 1050°C の温度にさらされる可能性がある。更に絶えず振動の加わる自動車では、粒子強度、耐摩耗性にも特に優れていることが要求される。

アルミナ担体は先に述べたように、通常粒状につくられる。その製法は、オールドロップ法とよばれるアルミニウム・ヒドロゲルを滴状で加熱オイル中に投下し、脱水成形する方法と中間アルミナを皿型造粒機で加水造粒後、加熱脱水する方法でつくられている。一般に前者の方法では、軽量のアルミナ担体 (かさ比重 $\sim 0.4 \text{ g/cm}^3$) が、後者の方法では強度のより大きな担体 (かさ比重 $\sim 0.7 \text{ g/cm}^3$) が得られる。

得られたアルミナ担体の熱安定性は、中間アルミナの種類によって著しく異なり、変態過程

の研究は、優れた担体を得る上で欠かすことができない。

Rhone-Poulenc の Papee ら¹⁾は、アルミナの変態経路とアルミナ担体の熱安定性について調べ、 $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -アルミナの変態経路を経る中間アルミナが、熱的に最も安定であると報告している。この安定性は、 δ -アルミナが γ -アルミナの超格子構造であるため、構造変化によって、担体の特性があまり変化しないためと考えている。この中間アルミナの均一な組織からなる担体は、耐摩耗性に優れ、比表面積が $50 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かさ比重が $0.4 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 程度である。これらの性質は 1000°C 、ある時には 1100°C にさらされても変わらない。

同じ変態経路を経る中間アルミナ担体でも、得られた担体の機械的強度、耐摩耗性、耐熱性は、その組織によって変わる。 γ -アルミナの均一相からなり、気孔内に微結晶が一樣に生成している担体は、高温にさらされた後の圧縮強度、耐摩耗性の低下が小さい²⁾。このような違いは、粒状担体造粒時の水和過程の影響によるものが大きいと考えられるが、まだ十分には明らかにされていない。

また排気ガス中に含まれるエンジン・オイル中のリン等による触媒被害に対しては、一般に細孔径が大きな触媒担体が被害を受けにくい。

現在自動車に使用されている触媒担体の特性は、比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かさ比重が 0.72 g/cm^3 、圧縮強度が 7 kg で、 1000°C 、24 時間の加熱によって圧縮強度は、ほとんど変化しない。

3.2 モノリス・ハニカム担体

ハニカムは粘土鉱物のカオリン、タルクを主原料として押出成形によって作られる。粘土鉱物カオリン、タルクはよく知られているように、板状の形状をしている。

粘土鉱物原料に有機バインダーと水を加え、よく混練し、押出成形し (金型については後に述べる)、乾燥後 1400°C で 6 時間程度焼成される。コーディエライト組成の焼成物は、このように押出成形されると、 25°C — 1000°C の平均の熱膨張係数が $0.7 \sim 1.0 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ という非常

4

に小さな熱膨張を示す。

モノリス・ハニカム中に生成したコーディエライト結晶をX線回折で調べると、コーディエライト結晶のc軸が押出成形軸に平行な面内で優先的に配向していることが分る。カオリン、タルク等の板状の結晶が押出成形されると、押出時にせん断力を受けて配向する。この配向した結晶にコーディエライト結晶がトポグクティックに生成し、c軸を押出軸に平行な面内に優先的に配向させる。この現象は、コーニング社の Lachman ら¹⁾によって、初めて見いだされた。やや遅れて、日本碍子の松久ら²⁾も独立に、この現象を見いだしている。

コーディエライト結晶は、異方的な熱膨張を示し、c軸に負の ($-1.7 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ($25^{\circ} \sim 800^{\circ}\text{C}$)), a軸に正の値 ($2.2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ($25^{\circ} \sim 8000^{\circ}\text{C}$)) を示すと報告されている³⁾。したがって、押出成形されたコーディエライト結晶のc軸が押出面内にすべて平行にあるとすると、上記のモノリス・ハニカムの熱膨張が説明される。

蜂の巣状のハニカムを押出成形する金型構造を図B¹⁾に示す。押出機からこの型に押し込まれた可塑性の原料は、細長い穴を通る間にせん断力を受け、板状の結晶を配向させる。この押出成形過程での板状結晶の配向が、極めて小さい熱膨張の優先配向したコーディエライトを得る鍵となっている⁴⁾。

このようにして、自動車用触媒担体の開発の要求を通して生まれた押出成形モノリス・ハニカムは、コーディエライト結晶の持つすべての

優れた特性、すなわち低熱膨張性、耐化学性を高度に生かすことを可能にした。従来は、難点と考えられていたコーディエライト・セラミックスの焼結性の悪さも、モノリス・ハニカム担体の場合には、多孔性の要求を満足し、かつ高温での寸法安定性を保証することにさえなっている。

このようにコーディエライト・ハニカムの開発は、素材の優れた特性を形状で発揮させた、これからの材料開発の方向を示す一例であると考えられる。

4. 粒状担体とハニカム担体の利点、欠点、将来

カルノー・サイクルによると熱機関の効率⁵⁾は、機関の最高温度と排出ガスとの温度差によって決まる。自動車用のガソリン・エンジンでは、低燃費化のために、高圧縮比化が行われている。圧縮比を高めると、燃焼がより速やかになり、燃焼温度が高くなる。そして膨張過程が断熱膨張に近づくため、排出ガス温度は低下する。これによって、特にエンジンの部分負荷時における燃費が改善される。

このように、エンジンの低燃費化に伴い排気ガス温度は低下する方向に向かっている。総排気量が 1800~2000cc 程度のエンジンの排出ガスの平均温度は、従来は 400°C くらいであったが、最近では 350°C 程度に下がっている。

自動車用の排気ガス浄化用触媒は、300°C 程度にならないと、十分に浄化能を発揮しない。したがって、触媒と触媒担体は、排気ガスによって少しでも速く暖められる必要がある。それゆえ、低燃費化に伴い排気ガスの温度が低下すると、触媒の暖気特性の向上がますます重要になると考えられる。

表1に同じ触媒元素を用いた時のモノリス・コンバーターとペレット(粒状)・コンバーターの暖気特性を示す。表では HC (ヘイドロ・カーボン)、CO (一酸化炭素) の 50% 浄化率に達する時間(秒)で比較されている。表に見られるように、一般的には、モノリス・コンバー

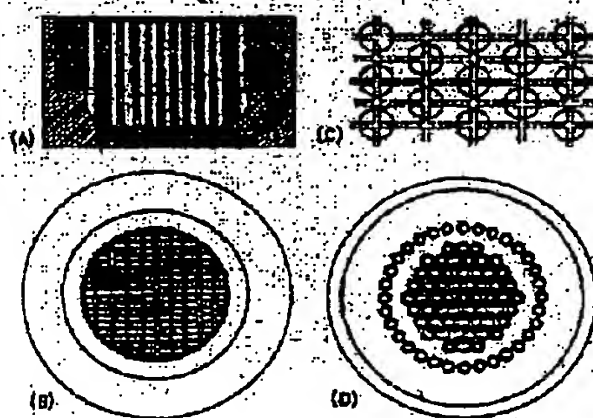


図 B モノリス・ハニカム押出成形金型¹⁾
(A) 断面、(B) 先端、及び (C)、(D) 底部

表1 モノリス・コンバーターとペレットコンバーターの暖気特性 (50% 浄化率)

成分	コンバーター	内容積 (l)	担体かさ比重	暖気に要する時間 (秒)
HC ¹⁾	モノリスA	1.7	—	20
	ペレットA	2.0	0.32	30
	ペレットB	2.0	0.44	45
	ペレットC	2.0	0.70	50
	ペレットD	2.0	0.70	52
CO ²⁾	モノリスA	1.7	—	15
	ペレットA	2.0	0.32	20
	ペレットB	2.0	0.44	25
	ペレットC	2.0	0.70	51
	ペレットD	2.0	0.70	59

¹⁾ HC: ハイドロ・カーボン

²⁾ CO: 一酸化炭素

ターの暖気特性が優れている。暖気特性は上述のように、触媒担体の熱容量に依存する。そのため粒状のアルミナ担体でも、極めて軽量の担体 (かさ比重 $\sim 0.4 \text{ g/cm}^3$) を使用すると、触媒の暖気特性は向上し、モノリス・ハニカムを使用した時とあまり変わらない。

しかし、モノリス・ハニカムはコンバーターがコンパクトになり、装着が容易である点、通気抵抗が小さく圧損が少ないという点でも優れている。したがって、今後自動車用の触媒担体として、コーディエライト質のモノリス・ハニカムに、 γ -アルミナをコーティングした担体の使用が増えていくものと考えられる。

5. おわりに

上に述べたように、自動車排気ガス浄化システムの成功は、触媒担体の開発に負うところが非常に大きい。このような担体の出現は、化学工業の分野にも大きな影響を与え、触媒工業の発展を再び促すのではないかと想像される。更に、これらの触媒担体の開発は、コーディエラ

イト結晶とカオリンあるいはタルグとの間のトポクティックな関係など、セラミックスの科学にとっても新しい知見、技術をもたらしている。自動車の排気系という過酷な環境に耐える触媒、触媒担体の開発は、自動車産業にのみ利益を与えるものでなく、他への波及効果も大きいものと考えられる。

謝 辞 本稿をまとめるに当たり、資料、文献の提供をいただき、厚くお礼。献言いただいたトヨタ自動車工業(株)第5技術部、野田文好主担員、(株)豊田中央研究所、藤谷茂保主担、片岡真男研究員、小山陽一研究員、村本秀昭研究員に感謝の意を表します。

文 献

- 1) ロバート・A・ヘッチ、ゼームス・R・ジョンソン、特開昭 50-55503 (1975)。
- 2) 舟本好右衛門、清水義勝、電気化学、28、358-64 (1960)。
- 3) 中沢忠久、前野昌弘、"活性アルミナ" 新しい工業材料の化学、水村彰一郎編、金原出版 (1967) p. 129-50。
- 4) R. Gauguier, M. Graullier and D. Papee, "Thermally Stable Carriers" in "Catalyst for the Control of Automotive Pollutants", ACS (16th, Los Angeles, Calif., April, 2-4, 1974) R.F. Gould ed. (ACS)。
- 5) 野田文好、相野秀幸、トヨタ技術、74、17-27 (1980)。
- 6) I.M. Lachman, R.M. Bagley and R.M. Lewis, Am. Ceram. Soc. Bull., 60, 202-05 (1981)。
- 7) I.M. Lachman and R.M. Lewis, U.S. Pat. 3885 977, May 27, 1975。
- 8) 松久忠彰、西島英雄、山本 登、特開昭 52-123408 (1977)。
- 9) M.E. Milberg and H.D. Blair, J. Am. Ceram. Soc., 60, 372-73 (1977)。
- 10) R.D. Bagley, U.S. Pat. 3790554, Feb. 3, 1974。

【著 者 紹 介】

土井 晴夫 (どい はるお)
昭和 39 年北海道大学工学部応用化学科卒業。昭和 44 年同大学技術士課程修了。同年(株)豊田中央研究所入社。研究第5部勤務。主任研究員。GL、工学博士。